

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53712

(P2002-53712A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 0 0 2
C 0 8 F 210/02		C 0 8 F 210/02	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-240341 (P2000-240341)

(22) 出願日 平成12年8月8日 (2000. 8. 8)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 辻 昭衛

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内

(72) 発明者 阿部 豊

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内

(74) 代理人 100098213

弁理士 樋口 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン系以外の材料に対する接着性、塗装性、加工性、機械的強度及び耐摩耗性のいずれにも優れるとともに、低コストでゴム成形品を製造することが可能な、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材等のゴム材料として好適に用いられる官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物を提供する。

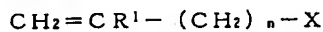
【解決手段】 (A) (a-1) エチレンに由来する構造単位、(a-2) 炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位、(a-3) 官能基含有不飽和化合物に由来する構造単位、及び、必要に応じて (a-4) 非共役ジエン系化合物に由来する構造単位を有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~1.0 dl/gである、官能基を有するオレフィン系共重合体、並びに、(B) 加硫剤及び/又は架橋剤を含有してなることを特徴とする、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a-1) エチレンに由来する構造単位、(a-2) 炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位、(a-3) 官能基含有不飽和化合物に由来する構造単位、及び、必要に応じて(a-4) 非共役ジエン系化合物に由来する構造単位を有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~1.0 dl/gである、官能基を有するオレフィン系共重合体、並びに、

(B) 加硫剤及び/又は架橋剤

を含有してなることを特徴とする、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。



【式(1)中、Xは、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}$ 、 $\text{R}^1$ 、又は $-\text{CONHR}^1$ の官能基を示し、 $\text{R}^1$ は、水素、又は炭素数1~10の炭化水素基、nは、0~6の



【式(2)中、 $\text{R}^2$ は、水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基を示し、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、又は $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NHR}^1$ 、もしくは $-\text{CONHR}^1$ の官能基を示し、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ のうち少なくとも一つは官能基であり、また、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ のうち2つ以上が官能基である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物( $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ )又はイミド基( $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ )であってもよい。 $\text{R}^1$ は、水素、又は炭素数1~10の炭化水素基、oは0~2の整数、pは、0~5の整数を示す。】

【請求項4】前記式(1)中における官能基X、又は前記式(2)中における $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ のうちの少なくとも1つの官能基が、 $-\text{COOH}$ 基である請求項1~3のいずれかに記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【請求項5】前記構造単位(a-3)が由来する官能基含有不飽和化合物が、前記式(2)に示す化合物である請求項1~3のいずれかに記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【請求項6】前記(A)官能基を有するオレフィン系共重合体、及び(B)加硫剤及び/又は架橋剤に加えて、さらにオレフィン系共重合体ゴム(C)を含有してなる請求項1~5のいずれかに記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、官能基を有するオ

【請求項2】前記官能基を有するオレフィン系共重合体(A)が、構造単位(a-1)を5~90モル%、構造単位(a-2)を5~50モル%、構造単位(a-3)を0.01~5モル%、及び構造単位(a-4)を0~10モル%有するものである請求項1に記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【請求項3】前記構造単位(a-3)が由来する官能基含有不飽和化合物が、下記式(1)及び/又は下記式

(2)に示す化合物である請求項1又は2に記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

## 【化1】

(1)

整数を示す。】

## 【化2】

(2)

レフィン系共重合体含有ゴム組成物に関する。さらに詳しくは、オレフィン系以外の材料に対する接着性、塗装性、加工性、機械的強度及び耐摩耗性のいずれにも優れるとともに、低コストでゴム成形品を製造することが可能な、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材等のゴム材料として好適に用いられる官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体エラストマーや、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン/非共役ジエン共重合体エラストマー等のオレフィン系共重合体エラストマーは、耐熱性及び耐候性に優れたエラストマー材料として、自動車部品、機械部品、土木建材等の材料に広く用いられており、また、ポリプロピレン、ポリエチレン等の樹脂の改質剤としても広く用いられている。

【0003】しかし、このようなオレフィン系共重合体エラストマーは、分子構造中に極性基や官能基を有しないため、金属、極性を有するエラストマー、及び極性を有する樹脂等に対する接着性や相容性が低く、また、成形体としたときに、塗装性や印刷適性が低いという問題があった。

【0004】このような問題を解消するため、従来より、オレフィン系共重合体エラストマーにカルボキシル基やアミノ基等の官能基を導入する検討がなされてきた。その一つとして、グラフト反応を利用した方法、例えば、押出し機にてオレフィン系エラストマー及び過酸化

レフィン系エラストマーに官能基を導入する方法がある。しかしながら、かかる方法では通常のエラストマー製造工程に加えて、このグラフト反応の工程が必要となり、工程が煩雑となるとともに、コストの面でも不利である。従って、重合工程で直接官能基をオレフィン系共重合体エラストマーに導入する方法が望ましいが、オレフィン系共重合体エラストマーの重合に供される触媒は、通常、官能基との相互作用が強く触媒活性を失ってしまう。官能基を直接オレフィン系共重合体エラストマーに導入する方法として、高温、高圧下のラジカル重合にて共重合を行う方法が知られている。しかしながら、かかる方法ではコストの面で満足すべきものは得られていない。

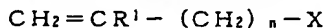
【0005】一方、特定の官能基をマスクすることにより、官能基含有モノマーをオレフィンと共重合することは知られている（特開平1-259012号公報参照）。また、このような技術により得られた官能基含有オレフィン系共重合体は、ポリプロピレンとブレンドすることによって、ウレタン塗料の塗装性が向上することが開示されている。しかしながら、このような官能基含有オレフィン系共重合体と加硫剤及び／又は架橋剤とを混合してゴム組成物として使用することに関しては何らの開示も示唆もない。

【0006】

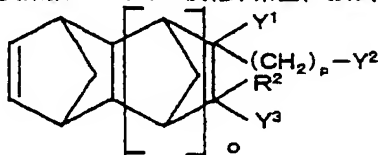
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、特定の官能基含有オレフィン系共重合体ゴムと加硫剤及び／又は架橋剤との組み合わせによりオレフィン系以外の材料に対する接着性、塗装性に優れるのみならず、加工性、機械的強度及び耐摩耗性のいずれにも優れるとともに、低コストでゴム成形品を製造することが可能な、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材等のゴム材料として好適に用いられる官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の課題



【0012】【式（1）中、Xは、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NHR}^1$ 、又は $-\text{CONHR}^1$ の官能基を示し、 $\text{R}^1$ は、水素、又は炭素数1～10の炭化水素基、nは、



【0014】【式（2）中、 $\text{R}^2$ は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、又は $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NHR}^1$ 、もしくは

を解決するべく鋭意研究した結果、（A）（a-1）エチレンに由来する構造単位、（a-2）炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位、（a-3）官能基含有不飽和化合物に由来する構造単位、及び、（a-4）非共役ジエン系化合物に由来する構造単位とを有し、所定の極限粘度 $[\eta]$ を有する官能基を有するオレフィン系共重合体と、（B）加硫剤及び／又は架橋剤とを含有した組成物とすることにより、上記目的を達成することができることを知見し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物を提供するものである。

【0008】【1】（A）（a-1）エチレンに由来する構造単位、（a-2）炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位、（a-3）官能基含有不飽和化合物に由来する構造単位、及び、必要に応じて（a-4）非共役ジエン系化合物に由来する構造単位を有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10dl/gである、官能基を有するオレフィン系共重合体、並びに（B）加硫剤及び／又は架橋剤を含有してなることを特徴とする、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【0009】【2】前記官能基を有するオレフィン系共重合体（A）が、構造単位（a-1）を5～90モル%、構造単位（a-2）を5～50モル%、構造単位（a-3）を0.01～5モル%、及び構造単位（a-4）を0～10モル%有するものである前記【1】に記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【0010】【3】前記構造単位（a-3）が由来する官能基含有不飽和化合物が、下記式（1）及び／又は下記式（2）に示す化合物である前記【1】又は【2】に記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【0011】

【化1】

（1）

0～6の整数を示す。]

【0013】

【化2】

（2）

$\text{CONHR}^1$ の官能基を示し、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ のうち少なくとも一つは官能基であり、また、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ のうち2つ以上が官能基である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物（ $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ）又は

イミド基(—CO—NH—CO—)であってもよい。R<sup>1</sup>は、水素、又は炭素数1～10の炭化水素基、oは0～2の整数、pは、0～5の整数を示す。]

【0015】[4]前記式(1)中における官能基X、又は前記式(2)中におけるY<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>のうちの少なくとも1つの官能基が、—COOH基である前記

[1]～[3]のいずれかに記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【0016】[5]前記構造単位(a-3)が由来する官能基含有不飽和化合物が、前記式(2)に示す化合物である前記[1]～[3]のいずれかに記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【0017】[6]前記(A)官能基を有するオレフィン系共重合体、及び(B)加硫剤及び/又は架橋剤に加えて、さらにオレフィン系共重合体ゴム(C)を含有してなる前記[1]～[5]のいずれかに記載の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明の、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物は、(A)(a-1)エチレンに由来する構造単位(以下、「構造単位(a-1)」ということがある)、(a-2)炭素数が3～10のα-オレフィンに由来する構造単位(以下、「構造単位(a-2)」ということがある)、(a-3)官能基含有不飽和化合物に由来する構造単位(以下、「構造単位(a-3)」ということがある)、及び(a-4)非共役ジエン系化合物に由来する構造単位(以下、「構造単位(a-4)」ということがある)を有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.1～10dl/gである官能基を有するオレフィン系共重合体、並びに(B)加硫剤及び/又は架橋剤を含有してなることを特徴とする。

【0019】本発明に用いられる、官能基を有するオレフィン系共重合体(A)において、構造単位(a-1)は、全構造単位中5～90モル%の範囲で含有されることが好ましく、10～85モル%がさらに好ましく、特に好ましくは、15～80モル%である。構造単位(a-1)の含有割合が5モル%未満であると、前記式(2)に示す官能基含有環状オレフィンを共重合させることが困難となり、しかも、得られる共重合体の機械的強度や耐摩耗性が低下することがある。一方、構造単位(a-1)の割合が90モル%を超えると、得られる共重合体はエラストマーとしての挙動を示さないことがある。

【0020】構造単位(a-2)は、炭素数が3～10のα-オレフィンに由来する構造単位である。ここで、炭素数が3～10のα-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1

デセン、スチレン、p-メチルスチレン等を挙げることができる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンがさらに好ましい。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。炭素数が10以下のα-オレフィンをを用いると、このα-オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。

【0021】また、構造単位(a-2)は、全構造単位中5～50モル%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは、10～45モル%、特に好ましくは15～40モル%である。構造単位(a-2)の含有割合が5モル%未満であると、得られる共重合体の弾性が不足することがある。一方、構造単位(a-2)の割合が50モル%を超えると、得られる共重合体の機械的強度や耐摩耗性が低下することがある。

【0022】構造単位(a-3)は、官能基含有不飽和化合物に由来する構造単位であって、具体的には、前記式(1)及び/又は前記式(2)に示されるものを挙げることができる。

【0023】前記式(1)において、Xは、—OR<sup>1</sup>、—COOH、—NHR<sup>1</sup>又は—CONHR<sup>1</sup>の官能基を示し、R<sup>1</sup>は、水素、又は炭素数1～10の炭化水素基、nは、0～6の整数を示す。

【0024】前記式(1)に示す官能基含有不飽和化合物としては、例えば、ビニルメチルエーテル、エチルビニルエーテル、アクリル酸、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、ビニル酢酸、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチルアリルアミン、ビニル酢酸アミド、N-メチルビニル酢酸アミド、N-エチルビニル酢酸アミド、メタクリル酸、メタクリルアミド等を挙げることができる。中でも、共重合性の理由からアクリル酸、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、アリルアルコール、ビニル酢酸、アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチルアリルアミン、ビニル酢酸アミド、N-メチルビニル酢酸アミド、N-エチルビニル酢酸アミドが好ましい。

【0025】また、前記式(2)において、R<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、又は—OR<sup>1</sup>—COOH、—NHR<sup>1</sup>、もしくは—CONHR<sup>1</sup>の官能基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>のうち少なくとも一つは官能基であり、また、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>のうち2つ以上が官能基である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物(—O—(CO)—O—)又はイミド基(—CO—NH—CO—)であってもよい。R<sup>1</sup>は、水素、又は炭素数1～10の炭化水素基、oは0～2の整数、pは、0～5の整数を示す。

【0026】ここで、 $R^2$ における炭素数1～10の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を挙げることができる。また、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ としては、例えば、水素、炭素数1～10の炭化水素基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、アミノ基、 $N$ -メチルアミノ基、 $N$ -エチルアミノ基、アミド基、 $N$ -メチルアミド基、 $N$ -エチルアミド基等を挙げることができる。

【0027】繰返し数 $\alpha$ は0～2の整数であるが、この $\alpha$ が3以上であると、この官能基含有不飽和化合物を他の単量体と共重合させることが困難となることがある。

【0028】前記式(2)に示す官能基含有不飽和化合物としては、シクロペンタジエンと官能基含有不飽和化合物とをディールス・アルダー反応によって縮合させることにより製造することができる。前記式(2)に示す官能基含有不飽和化合物の具体例としては、5, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(アミノメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(アミノメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(アミノプロピル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(アミノカルボニル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ビス( $N$ -メチル-アミノカルボニル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-5, 6-ビス( $N$ -プロピル-アミノカルボニル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(アミノカルボニル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-5, 6-ビス( $N$ -エチル-アミノカルボニル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-メチル-5-ヒドロキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-カルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-アミノメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-アミノメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-アミノプロピル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5- $N$ -プロピル-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5- $N$ -エチル-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、8, 9-ジメチル-8, 9-ジカルボキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ジカルボキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス(ヒドロキシメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス(ヒドロキシメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス(アミノメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス(アミノメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス(アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス( $N$ -メチル-アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス(アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス( $N$ -エチル-アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-エチル-8-カルボキシ-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-メチル-8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-エチル-8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ

1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-カルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-アミノメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-アミノメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-アミノプロピル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチル-5- $N$ -プロピル-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-エチル-5- $N$ -エチル-アミノカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、8, 9-ジメチル-8, 9-ジカルボキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ジカルボキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス(ヒドロキシメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス(ヒドロキシメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス(アミノメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス(アミノメチル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス(アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジメチル-8, 9-ビス( $N$ -メチル-アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス(アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8, 9-ジエチル-8, 9-ビス( $N$ -エチル-アミノカルボニル)-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-エチル-8-カルボキシ-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-メチル-8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、8-エチル-8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ

[4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン、8-メチル-8-アミノメチル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン、8-エチル-8-アミノメチル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン、8-メチル-8-アミノカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン、8-メチル-8-N-メチル-アミノカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン、8-エチル-8-アミノカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン、8-エチル-8-N-エチル-アミノカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>] - 3-ドデセン等を挙げることができる。

【0029】構造単位(a-3)は、全構造単位中0.01~5モル%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは0.05~4モル%、特に好ましくは0.1~3モル%である。構造単位(a-3)の含有割合が0.01モル%未満であると、得られる共重合体は、金属、オレフィン系以外のエラストマー及び樹脂に対する接着性、相容性、塗装性が低下することがある。一方、構造単位(a-3)の割合が5モル%を超えると、オレフィン系以外の単量体との共重合が困難となることがあり、得られる共重合体はエラストマーとしてのゴム弾性が得られ難く、また、重合触媒の使用量が多くなる結果、高分子量の共重合体を得られ難いことがある。

【0030】構造単位(a-4)は、非共役ジエン系化合物に由来する構造単位であって、必要に応じて共重合体中に含有されるものである。構造単位(a-4)が由来する非共役ジエン系化合物の具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクター-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクター-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ

(2, 2, 1)-ヘプター-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

【0031】構造単位(a-4)は、全構造単位中0~

10モル%となる割合で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは0~8モル%、特に好ましくは0~5モル%である。構造単位(a-4)の含有割合が10モル%を超えると、触媒活性が著しく低下することがあり、また、コストの点で好ましくない。

【0032】本発明に用いられる官能基を有するオレフィン系共重合体(A)は、135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1~10dl/gの範囲にあるものであり、好ましくは0.1~7dl/g、さらに好ましくは0.1~5dl/gである。この極限粘度 $[\eta]$ が0.1dl/g未満であると、他のオレフィン系共重合体ゴムとブレンドするときの混練りが困難となる。一方、この極限粘度 $[\eta]$ が10dl/gを超えると、共重合体の成形加工性が低下する。

【0033】また、本発明に用いられる、官能基を有するオレフィン系共重合体(A)は、ゲル透過クロマトグラフィー法によって135℃のo-ジクロロベンゼン溶媒で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量 $M_w$ が1,000~3,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは3,000~1,000,000、特に好ましくは5,000~700,000であり、ポリスチレン換算数平均分子量 $M_n$ が500~1,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは1,000~500,000、特に好ましくは2,000~300,000である。

【0034】また、本発明に用いられる、オレフィン系共重合体(A)のガラス転移温度は、好ましくは、-90~50℃、さらに好ましくは、-70~10℃である。これにより、十分な弾性を有するエラストマーを得ることができる。ここで、オレフィン系共重合体(A)のガラス転移温度は、走査型示差熱分析計(DSC)により測定することができる。

【0035】本発明に用いられる(B)成分のうちの加硫剤としては特に制限はないが、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄等の硫黄；塩化イオウ、セレン、テルル等の無機系加硫剤；モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド類、チウラムジスルフィド類、ジチオカルバミン酸塩類等の含硫黄有機化合物等を挙げることができる。これらの加硫剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。加硫剤及び/又は架橋剤(B)の配合割合は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対し、通常0.1~1.0重量部、好ましくは、0.5~5重量部である。

【0036】前記加硫剤とともに、加硫促進剤を併用することもできる。このような加硫促進剤としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒドアンモニウム類；ジフェニルグアニジン、ジ(o-トリル)グアニジン、o-トリルビグアニド等のグアニジン類；チオカルバニリド、ジ(o-トリル)チオウレア、N, N'-

ジエチルチオウレア、テトラメチルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジラウリルチオウレア等のチオウレア類；メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾールジスルフィド、2-(4-モルフォリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)-メルカプトベンゾチアゾール、(N,N'-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール等のチアゾール類；N- $\epsilon$ -ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラ- $n$ -ブチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム類；ジメチルチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ- $n$ -ブチルチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルチオカルバミン酸テルル、ジメチルチオカルバミン酸鉄等のカルバミン酸塩類；ブチルチオキサントゲン酸亜鉛等のキサントゲン酸塩類等を挙げることができる。これらの加硫促進剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。加硫促進剤の配合量は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部である。

【0037】また、前記加硫剤及び加硫促進剤に加え、必要に応じて加硫促進剤を添加することもできる。このような加硫促進剤としては、例えば、酸化マグネシウム、亜鉛華、リサーチ、鉛丹、鉛白等の金属酸化物；ステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛等の有機酸(塩)類等を挙げることができ、これらのうち、特に亜鉛華、ステアリン酸が好ましい。前記加硫促進剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。加硫促進剤の配合量は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対して、通常、0.5~20重量部である。

【0038】次に、(B)成分のうちの架橋剤としては、例えば、1,1-ジ- $\epsilon$ -ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ- $\epsilon$ -ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 $\epsilon$ -ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $\epsilon$ -ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,3-ビス( $\epsilon$ -ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等の有機過酸化物類等を挙げることができる。これらの架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。架橋剤の配合量は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対して、通常、0.1~15重量部、好ましくは0.

5~10重量部である。

【0039】前記架橋剤とともに、架橋助剤を併用することもできる。このような架橋助剤としては、例えば、硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等の硫黄あるいは硫黄化合物；エチレンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、メタフェニレンビスマレイミド、トリイレンビスマレイミド等の多官能性モノマー類； $p$ -キノノンオキシム、 $p$ ,  $p'$ -ベンゾイルキノノンオキシム等のオキシム化合物等を挙げることができる。これらの架橋助剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。架橋助剤の配合量は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対して、通常、0.5~20重量部である。

【0040】さらに、本発明のゴム組成物には、充填剤又は軟化剤を配合することができる。前記充填剤としては、例えば、SRF、FED、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラックや、ホワイトカーボン、微粒子ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク等の無機充填剤等を挙げることができる。これらの充填剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。充填剤の配合量は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対して、通常、10~200重量部、好ましくは10~100重量部である。

【0041】また、前記軟化剤としては、例えば、ゴムに通常用いられるアロマティック油、ナフテニック油、パラフィン油等のプロセスオイルや、やし油等の植物油、アルキルベンゼンオイル等の合成油等を挙げることができ、これらのうち、プロセスオイルが好ましく、特にパラフィン油が好ましい。前記軟化剤は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。軟化剤の配合量は、オレフィン系共重合体(A)100重量部に対して、通常、10~130重量部、好ましくは20~100重量部である。

【0042】本発明に用いられる、官能基を有するオレフィン系共重合体(A)によれば、構造単位(a-3)が特定の官能基(X、及び/又はY<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>のうち少なくとも一つ)を有するため、金属に対して高い接着性を有し、極性を有するエラストマー及び樹脂等の重合体に対して高い接着性及び相溶性を有し、さらに優れた塗装性及び印刷適性を有するエラストマーを得ることができる。

【0043】官能基を有するオレフィン系共重合体

(A)は、以上のような性質を有することから、これを含有するゴム組成物は、自動車部品、機械部品、建材等の材料に好適である。

【0044】また、官能基を有するオレフィン系共重合体(A)は、単独で使用することも可能だが、さらに、

通常のオレフィン系共重合体ゴム (C) とブレンドして好適に使用することができる。官能基を有するオレフィン系共重合体 (A) をオレフィン系共重合体ゴム (C) とブレンドして使用する場合、オレフィン系共重合体 (A) とオレフィン系共重合体ゴム (C) との配合 (重量比) は、通常 1/99 から 99/1、好ましくは 1/99 から 50/50、さらに好ましくは、3/97 から 30/70 である。

【0045】また、ブレンドして用いる場合のオレフィン系共重合体 (A) の分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー法によって 135℃ の  $\alpha$ -ジクロロベンゼン溶媒で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量  $M_w$  が 1,000~300,000、好ましくは 3,000~250,000、さらに好ましくは 5,000~200,000 である。

【0046】また、オレフィン系以外の重合体に対する相溶性が高いため、オレフィン系以外のエラストマー材料、例えば、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリルゴム、エチレン・アクリル共重合体ゴム、水素化ニトリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム等と混合して好適に用いることもできる。

【0047】また、ポリプロピレン、ポリエチレン、水素化スチレン/ブタジエンランダム共重合体、水素化スチレン/ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン/イソプレンブロック共重合体等の改質剤として用いることができ、このような材料は、各種フィルム、バンパー、インスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車外装材や内装材として好適である。

【0048】さらに、本発明に用いられる、官能基を有するオレフィン系共重合体 (A) によれば、構造単位 (a-3) における官能基を利用することにより、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンとブレンドにより、耐衝撃性が改良された樹脂や、耐熱性の高い熱可塑性エラストマーを得ることができる。

【0049】以上のような官能基を有するオレフィン系共重合体 (A) は、以下のようにして製造することができる。官能基含有不飽和化合物を用いる場合は、先ず、周期表第 2 族、第 12 族及び第 13 族から選ばれた金属による有機金属化合物 (以下、「特定の有機金属化合物」という。) と、特定の官能基含有環状オレフィンとを反応させることにより、特定の官能基含有オレフィンの官能基をマスキング処理する。

【0050】マスキング処理に用いられる特定の有機金属化合物の具体例としては、ジエチル亜鉛、ジブチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニ

ウム、水素化ジエチルアルミニウム、二水素化エチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、ジブチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド、ジイソブチルアルミニウムジブトキシド、ジイソブチルアルミニウムイソプロポキシド、ジイソブチルアルミニウム 2-エチルヘキシド、イソブチルアルミニウムブトキシド、イソブチルアルミニウム 2-エチルヘキシド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、水や硫酸銅の水和物とトリアルキルアルミニウムの反応で得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン等を挙げることができる。これらの中では、有機アルミニウム化合物が好ましく、特に好ましい有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等を挙げることができる。

【0051】マスキング処理、すなわち、特定の官能基含有環状オレフィンと特定の有機金属化合物との反応は、不活性溶媒又は希釈剤の存在下で、かつ、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。ここで、不活性溶媒又は希釈剤としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の環式炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロエタン、ジクロロメタン等の芳香族化合物やハロゲン化炭化水素化合物を用いることができる。

【0052】また、特定の有機金属化合物は、特定の官能基含有環状オレフィンにおける官能基 1 当量に対して 0.8 当量以上、好ましくは 0.9~1.5 当量となる割合で用いることが好ましい。0.8 当量未満であると、マスキングされない官能基が多量に残存するため、後述する重合処理において触媒活性が低下して重合反応が十分に進行しないことがある。特定の官能基含有環状オレフィンと特定の有機金属化合物との反応条件は、用いられる特定の有機金属化合物及び特定の官能基含有環状オレフィンの種類によって異なるが、反応時間が、通常、2 分間~10 時間、好ましくは 10 分間~2 時間であり、反応温度が、通常、-10~60℃、好ましくは 10~40℃である。

【0053】このようにしてマスキング処理された特定の官能基含有環状オレフィンは、重合処理に供されるまでに 30℃ 以下の温度に貯蔵されることが好ましく、これにより、副反応の発生を防止することができる。また、マスキング処理された特定の官能基含有環状オレフィンには、さらにマスキングされた化合物中に未反応の



金属-炭素結合が存在する場合は貯蔵中の安定性を増すために分岐構造を有すイソプロパノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類や、2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメチルクレゾール、2,6-ジメチルフェノール等のフェノール類を添加することもできる。

【0054】そして、マスキング処理された特定の官能基含有環状オレフィンと、エチレンと、特定の $\alpha$ -オレフィンと、必要に応じて用いられる非共役ジエンとを重10合処理する。この重合処理においては、遷移金属化合物、好ましくは周期表第4族及び第5族から選ばれた金属の化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒が用いられる。この触媒としては、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンの共重合反応において、比較的ランダムなモノマー配列を与えるものを用いることが好ましい。具体的な触媒系としては、以下のものを挙げる15ことができる。

【0055】(1)炭化水素化合物に可溶なバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系であって、バナジウム化合物又は有機アルミニウム化合物のい20づれかに塩素原子を少なくとも1つ含むもの。また、この触媒系においては、上記のバナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物に、さらに有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、アミン、ケトン、アルコキシシラン等の含酸素又は含窒素電子供与体を添加することができる。

【0056】(2)シリカ又は塩化マグネシウム上に担持されたハロゲン化チタニウム又はハロゲン化ジルコニウムと、有機アルミニウムとからなる触媒系。ここで、30ハロゲン化チタニウムとしては、四塩化チタニウム、四臭化チタニウム、四塩化ジルコニウム等を挙げることができる。有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサン等を挙げることができる。また、この触媒系においては、上記の化合物に、さらに、ジオクチルフタレート、テトラアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等を添加することが35できる。

【0057】(3)配位子として、水素、アルキル基及びアリル基から選ばれた置換基を有するシクロペンタジエニル基又はインデニル基を1つ又は2つ有する、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた金属の遷移金属化合物と、メチルアルモキサンを少なくとも50モル当量含有する有機アルミニウム化合物とからなる触媒系。

【0058】(4)ビスアルキル置換又はN-アルキル置換サルチルアルドイミンとチタン、ジルコニウム又はハフニウムとの2塩化物と、メチルアルモキサン(MAO)とからなるメタロセン触媒。

【0059】重合反応は、適当な溶媒又は希釈剤の存在下で行われることが好ましい。このような溶媒又は希釈剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を挙げることができる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン等を挙げることができる。これらの溶媒又は希釈剤は、蒸留処理又は吸着処理によって水分を20ppm以下にして用いることが好ましい。

【0060】重合反応は、0~150℃、特に、10~100℃の温度で行われることが好ましい。また、重合反応においては、必要に応じて分子重調節剤を用いることができ、その具体例としては、水素、ジエチル亜鉛、水素化ジイソブチルアルミニウム等を挙げることができる。また、重合反応を行うための反応器は、バッチ式及び連続式のいずれであってもよい。連続式の反応器としては、チューブ型反応器、塔型反応器、槽型反応器等を用いることができる。

【0061】本発明においては、以上のようにして重合処理を行った後、得られる共重合体に対して脱マスキング処理を行うことにより、目的とするオレフィン系共重合体を得ることができる。特定の官能基含有環状オレフィンとして、特定の官能基がヒドロキシル基又はカルボキシル基であるものを用いた場合には、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、乳酸、ジオクチルリン酸、トリフロロ酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ノニルフェノキシポリエチレングリコールのモノリン酸エステル、ノニルフェノキシポリエチレングリコールのジリン酸エステル、ラウロキシポリエチレングリコールのモノリン酸エステル、ラウロキシポリエチレングリコールのジリン酸エステル等の比較的酸性度の大きい酸を用いて脱マスキング処理を行うことができる。

【0062】一方、特定の官能基含有環状オレフィンとして、特定の官能基がアミノ基又はアミド基であるものを用いた場合には、t-ブタノールと、リチウム、ナトリウム又はカリウムとのアルコラート、アミルアルコールと、リチウム、ナトリウム又はカリウムとのアルコラート、オクタン酸のリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩、ノニルフェノールのリチウム塩又はカリウム塩等の塩基性の強いアルコラートやフェノール又は有機カルボン酸のアルカリ金属塩を用いて脱マスキング処理を行うことができる。

【0063】このようにして得られるオレフィン系共重合体を含有する共重合体溶液を、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等が充填された吸着カラムを通過させることによって、又は共重合体溶液に、水、アルコール等を多量に添加して洗浄することによって、残留する脱マスキ40

グ剤、重合触媒等の除去処理を行うことが好ましい。

【0064】また、オレフィン系共重合体の安定性を向上させることを目的として、共重合体溶液に、公知のフェノール系、リン系、イオウ系等の老化防止剤を添加することができる。

【0065】そして、共重合体溶液に水蒸気を吹き込むことにより、溶媒の除去処理を行った後、得られるスラリーから固形物を分離し、さらにスクリータイプの絞り機、押し出し機、加熱ロール等を用いて脱水・乾燥することにより、固体状のオレフィン系共重合体を得ることができる。或いは、共重合体溶液を加熱することによって濃縮し、その後、ベント付き押し出し機を用いて乾燥処理することにより、固体状のオレフィン系共重合体を得ることができる。

【0066】以上のような方法によれば、特定の官能基含有環状オレフィンにおける官能基を、特定の有機金属化合物によってマスキング処理するため、官能基が確実にマスキングされる結果、重合反応において触媒の活性が低下することがなく、しかも、重合反応において障害が生ずることがなく、その結果、所望のオレフィン系共重合体を確実に製造することができる。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

【0068】官能基を有するオレフィン系共重合体(A)の製造

#### 製造例1

窒素置換した2Lセパラブルフラスコに、ヘキサン2000mLと、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの0.5mol/Lヘキサン溶液70mL(5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン35mmol)を入れた。次いで、この系を攪拌しながらAl(iso-Bu)<sub>3</sub>を42mmol添加して反応させることにより、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.

1]-2-ヘプテンにおけるカルボキシル基のマスキング処理を行った。その後、この系に5-エチリデン-2-ノルボルネン2mlを加え、エチレン(供給量:5L/min)/プロピレン(供給量:5L/min)/水素(供給量:0.5L/min)混合ガスを連続的に供給しながら、重合触媒として、Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>の0.81mol/Lヘキサン溶液104mL(Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>84mmol)を添加し、次いで、VC14の0.10mol/Lヘキサン溶液24mL(VC142.4mmol)を添加し、5℃、10分間の条件で、エチレン、プロピレン及び5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの共重合反応を行った。

【0069】得られた共重合体溶液に、630mmolの乳酸を含有するブタノール溶液を添加して10分間攪拌することにより、脱マスキング処理を行った。次いで、共重合体溶液に、水1Lを添加して10分間攪拌した後、共重合体溶液(有機層)のみを回収し、当該共重合体溶液を水1Lによって3回洗浄することにより、残留する乳酸等の除去処理を行った。その後、共重合体溶液に水蒸気を吹き込むことにより、溶媒の除去処理を行った。その後、得られたスラリーから固形物を分離し、これを加熱ロールによって乾燥処理することにより、固体状のオレフィン系共重合体(A1)30gを得た。

【0070】このオレフィン系共重合体(A1)について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は64.7モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は33モル%、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンに由来する構造単位の含有割合は1.0モル%、5-エチル-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合は1.3モル%であった。また、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]は1.77であった。

【0071】

【表1】

	製造例						比較製造例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
共重合体	A1	A2	A3	A4	A5	A6	X1	X2	X3
構造単位 (a-1) の単量体	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン
構造単位 (a-1) のモル%	64.7	75.9	75.3	69.1	73.9	64.9	64.8	75.8	66.4
構造単位 (a-2) の単量体	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン	プロピレン
構造単位 (a-2) のモル%	33	21	20	29	25	34	34	23	31
構造単位 (a-3) の単量体	MCBH	MCBH	MCBH	MCBH	アクリル酸	MCBH	—	—	—
構造単位 (a-3) のモル%	1.0	0.5	3.9	0.7	0.3	0.1	—	—	—
構造単位 (a-4) の単量体	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
構造単位 (a-4) のモル%	1.3	2.6	0.8	1.2	0.8	1.0	1.2	1.2	2.6
極限粘度 [ $\eta$ ]	1.77	2.16	1.69	2.63	1.72	1.58	1.73	2.22	2.07

MCBH: 5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ [2. 2. 1]-2-ヘプテン

A6: 極限粘度 1.75、エチレン含量 65.3mol%、プロピレン含量 33.6mol%、ENB 含量 1.1mol% のエチレン・プロピレンゴムと Mw50,000、エチレン含量 61.9mol%、プロピレン含量 37.1mol%、MCBH 含量 1.0mol% の官能基を有するオレフィン系共重合体の 90/10 (重量比) ブレンド物

#### 【0072】 ゴム組成物の調製 実施例 1

上記で得られたオレフィン系共重合体 (A1) 100 重量部、カーボンブラック (東海カーボン (株) 製 商品名: シースト SO) 50 重量部、ステアリン酸 1 重量部、及びプロセスオイル (富士興産 (株) 製 商品名: 50

フッコール 2050N) 10 重量部を、内容量が 250 mL のラボプラストミルを用い、回転数 60rpm、50℃で 180 秒間混練して、コンパウンド (1) を得た。次いで、コンパウンド (1) に、酸化亜鉛 5 重量部、加硫促進剤 (テトラメチルチウラムジスルフィド) 1 重量部、加硫促進剤 (メルカプトベンゾチアゾール)

5重量部及び硫黄0.5重量部を加え、50℃に保持した10インチロールで5分間混練して、コンパウンド(2)を得た。

【0073】上記で得られたコンパウンド(2)を160℃に加熱した熱プレスにより、プレス圧力150kgf/cm<sup>2</sup>の圧力下で30分間加熱して、加硫シートを得た。この加硫シートを試験片として、以下の評価を行った。結果を表2に示す。

(1) ロール巻付き性

ロール巻付き性は、加工性の指標として、以下の5段階により判定した。

5. ゴムバンドがロールに完全に密着しており、バンクが円滑に回転する。

4. ロールの頂点からバンクまでの間で、ゴムバンドがロール表面から時々離れる。

3. ロールの頂点からバンクまでの間で、ゴムバンドがロール表面からかなり離れる。

2. ロール表面にゴムバンドがよく密着せず垂れ下がり、ゴムバンドに手を添えないと、ロール加工ができない。

1. ロール表面にゴムバンドが全く密着せず垂れ下がり、ゴムバンドに手を添えないと、ロール加工ができない。

(2) 接着性

JIS K6256に準拠して測定した。ただし、金属板(鋳鉄)にプライマーとして、東洋化学研究所製 商品名:メタロックPを塗布し、30分以上乾燥後、再度、接着剤として、東洋化学研究所製 商品名:メタロックFCを塗布し、30分以上乾燥後、接着テストに使用した。

(3) 引張り試験

JIS K6301に準拠して、引張り強度T<sub>B</sub>(MPa)、破断伸びE<sub>B</sub>(%)を測定した。

(4) 硬さ試験

JIS K6253に準拠して、デュロメーター硬度を測定した。

(5) DIN摩耗

JIS K6264に準拠して測定した。

【0074】

【表2】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
ロール巻き 付き性									
ロール間隔 1mm	5	4	5	4	4	5	4	3	3
ロール間隔 2mm	4	3	5	3	3	5	2	1	1
ロール間隔 3mm	4	3	5	3	3	5	2	1	1
接着性	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	界面	界面	界面
剥離強度	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	界面	界面	界面
加硫物性									
TB (MPa)	15.5	21.3	23.1	21.7	18.3	19.5	12.2	18.8	14.1
EB (%)	330	250	220	270	340	360	330	320	240
Hs (デュローA)	80	83	88	81	79	75	77	79	79
DIN磨耗試験									
摩耗指数	54	57	50	54	60	65	69	65	66

## 【0075】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によって、オレフィン系以外の材料に対する接着性、塗装性、加工性、機械的強度及び耐摩耗性のいずれにも優れるとともに、低コストでゴム成形品を製造することが可能

な、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材等のゴム材料として好適に用いられる、官能基を有するオレフィン系共重合体含有ゴム組成物を提供することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 田中 実  
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内  
(72)発明者 坂部 延行  
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内  
(72)発明者 堤 文雄  
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB051 BB141 BB171 BB191  
DA046 DA116 DG016 EV066  
EV076 EV136 EV166 FD146  
4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q  
AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q  
AA21Q AB02Q AB03Q AD03R  
AE03R AE04R AE13R AG04R  
AJ02R AM15R AN03R ARO9R  
AR21S AR22S AS11S AS15S  
BA03R BA16R BA29R BA35R  
BC66R CA05 CA06 DA01  
DA09 DA25